

29/3

817

#flu
PCT/JP 00/06288

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

15.12.00 8-3001

JP00/6288

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

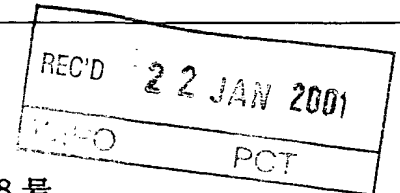
1999年 9月20日

出 願 番 号
Application Number:

平成11年特許願第265868号

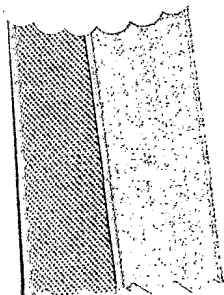
出 願 人
Applicant(s):

株式会社トクヤマ



EJU

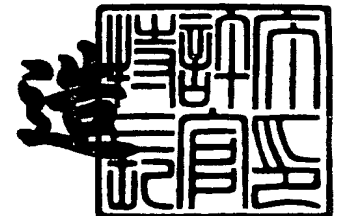
PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



2001年 1月26日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3114775

【書類名】 特許願
 【整理番号】 TKP9909201
 【あて先】 特許庁長官 殿
 【国際特許分類】 C03B 19/00
 【発明者】

【住所又は居所】 山口県徳山市御影町 1 番 1 号 株式会社トクヤマ内

【氏名】 藤波 恭一

【発明者】

【住所又は居所】 山口県徳山市御影町 1 番 1 号 株式会社トクヤマ内

【氏名】 関野 雅人

【発明者】

【住所又は居所】 山口県徳山市御影町 1 番 1 号 株式会社トクヤマ内

【氏名】 潮田 昌昭

【発明者】

【住所又は居所】 山口県徳山市御影町 1 番 1 号 株式会社トクヤマ内

【氏名】 岩本 修

【特許出願人】

【識別番号】 000003182

【氏名又は名称】 株式会社トクヤマ

【代表者】 三浦 勇一

【連絡先】 東京都渋谷区渋谷 3 丁目 3 番 1 号 株式会社トクヤマ

知的財産部 電話 0 3 - 3 4 9 9 - 8 9 4 6

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003584

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 セラミックス歯冠の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 セラミックス体をその融点未満の温度に加熱して軟化させた後に加圧して鋳型に注入することにより成形してセラミックス歯冠を製造する方法において、鋳型として、ワックスパターンの表面に固体潤滑剤、有機バインダー、及び有機溶媒を含んでなる懸濁液を塗布した後に乾燥させ、次いで該ワックスパターンを埋没材で埋没し、硬化させ、その後該ワックスパターンを焼却することにより作製した鋳型を用いることを特徴とするセラミックス歯冠の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、セラミックス歯冠の製造方法に関する。更に詳しくは、製造時間が大幅に短縮されたセラミックス歯冠の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

セラミックスは耐摩耗性と審美性に優れるため歯科用の修復、補綴材料としての評価が非常に高く、特にセラミックス歯冠に対する需要は近年増加している。

【0003】

該セラミックス歯冠の製造方法としては、鋳造法と加熱・加圧成形法が知られている。

【0004】

鋳造法とは、溶融させたセラミックス体を鋳型にキャストすることにより歯冠形態を形成した後に加熱処理することによってセラミックス体を結晶化させ補綴物を作製する方法である。

【0005】

これに対し、加熱・加圧成形法とは、例えば加熱することによって流動性を示すセラミックス体を、その融点未満の温度に加熱して適度に軟化させた後に加圧し、鋳型に注入することにより成形体を作製する方法である。

【 0 0 0 6 】

上記加熱・加圧成形法は、成形時にセラミックス体の結晶化が起こるため、鑄造方法に比べて結晶化を含めた成形の全作業時間を短縮することが可能であるという利点を有している。また、該方法ではセラミックス体を融点付近まで加熱することなく約 10^6 ポイズ程度の高粘性状態でゆっくりと鑄型内に注入するため、注入時に気泡を巻き込むこともなく、又鑄型を形成する埋没材（鑄型材）との焼付き等の反応も避けることができ、安定した物性を有するセラミックス歯冠を得ることができる。

【 0 0 0 7 】

【発明が解決しようとする課題】

加熱・加圧法は上述の如く優れた特性を有するが、高粘度体をゆっくり注入するため、成形時間が長くなる傾向にある。

【 0 0 0 8 】

成形時間を短くする方法として、加圧時の荷重を増加させること、及び成形時の温度を上昇させることなどによりセラミックス体の成形速度を向上させることが考えられる。

【 0 0 0 9 】

しかしながら、荷重を増加させた場合、錘を使用する機構による加圧成形装置では錘の大きさが大きくなり、また他の加圧装置においても圧力に耐えられる構造が必要となり、装置が大型化してしまうという問題が生じる。また、高荷重により、注入されるセラミックス体と埋没材面がこすれ、使用している埋没材によっては成形体の表面が荒れたり、鑄型が破壊するといった問題が起こる。さらに、加圧成形時の温度を上昇させた場合には、成形と同時に結晶化が起こるガラスセラミックス体を用いた場合では、結晶化の進行が早くなるため結晶化の制御が困難となり、得られるセラミックス歯冠の品質が低下することがある。

【 0 0 1 0 】

このように、加熱・加圧法においては、加圧時の荷重を増加させたり、成形温度を高くすることにより成形時間を短縮しようとした場合には、別の新たな問題を起こしてしまい、この様な問題の発生を伴わない成形時間の短縮方法が望まれ

ている。本発明は、短時間で高品質のセラミックス歯冠、特にガラスセラミックス歯冠を効率よく製造する方法を開発することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記技術課題を克服すべく鋭意研究を重ねた。その結果、特定の~~方法によりその表面に固体潤滑剤の皮膜を形成した鑄型を用いた場合には、加~~熱されたセラミックス体の該鑄型への注入速度が速くなり、且つ前記のような表面荒れや鑄型の破壊といった問題が起こらないことを見出し、本発明を完成するに至った。

【0012】

即ち、本発明は、セラミックス体をその融点未満の温度に加熱して軟化させた後に加圧して鑄型に注入することにより成形してセラミックス歯冠を製造する方法において、鑄型として、ワックスパターンの表面に固体潤滑剤、有機バインダー、及び有機溶媒を含んでなる懸濁液を塗布した後に乾燥させ、次いで該ワックスパターンを埋没材で埋没し、硬化させ、その後該ワックスパターンを焼却することにより作製した鑄型を用いることを特徴とするセラミックス歯冠の製造方法である。

【0013】

本発明の製造方法では、成形時のガラス体の流速を向上させても、鑄型の破損、成形体の表面の荒れや結晶化のバラツキといった問題を起こすことなく、従来の加熱・加圧法で得られるセラミックス歯冠と同等の品質を再現良く製造することができる。このような効果が得られるのは、上記のような特定の方法で鑄型を作製した場合には、セラミックス体と接触する鑄型の表面に、ガラス体注入時の抵抗を有効に低減させる適度な潤滑膜が形成されるためであると思われる。

【0014】

【発明の実施の形態】

本発明で原料として使用するセラミックス体とは、熱処理工程を経て得られる非金属無機材料であって、加熱及び加圧により軟化して付形可能なものであれば特に限定されず、セラミックス歯冠材料として一般に使用されている公知のセラ

ミックス体が使用できる。

【 0 0 1 5 】

このようなセラミックス体の例としては、ガラス体、ガラスセラミックス（結晶化ガラス）、バイオセラミックス、およびこれらの複合化物等が挙げられるが、これらセラミックス体の中でも、加熱及び加圧した状態で流動性を有するセラミックス体であって、成形時の加熱前にすでに結晶化が完了したセラミックス体、又は成形時の加熱によって結晶化可能なガラス体等は、歯冠を作製したときに、対磨耗性と審美性に優れるために好適である。

【 0 0 1 6 】

上記セラミックス体の内、すでに成形時の加熱前に結晶化が完了したセラミックス体は、例えば、ガラスマトリックス中に強化因子として熱膨張係数が高いリユーサイト結晶を析出させた材料等が知られている。

【 0 0 1 7 】

また、成形時の加熱によって結晶化が可能なガラス体（以下、ガラスセラミックス原料ガラスともいう。）としては、加熱によってガラス体内部に微細な分相が起こり体積結晶化が進行しガラスセラミックスとなるガラス体、及び内部に結晶核と呼ばれる粒径が 8 ～ 3 0 n m 程度の微結晶を含み、その後の加熱処理により該結晶核が成長しガラスセラミックスとなるガラス体等がある。

【 0 0 1 8 】

これらのガラス体は、一般に、 $MgO-CaO-SiO_2$ 系のガラス、 $CaO-SiO_2$ 系、 Li_2O-SiO_2 系のガラス等を、ガラス転移温度付近または転移温度から 1 0 0 ℃ 程度高い温度範囲で一定時間処理（核形成処理と呼ばれる）することによって得られる。そして、これらガラス体は、前記粘度に保たれると体積結晶化が適度に進行し歯冠用に好適なガラスセラミックスとなる。

【 0 0 1 9 】

このようなガラス体の中でも、成形特性が良好なことから、特願平 8 - 1 9 8 1 4 3 号公報に記載されている、 MgO を 1 2 ～ 2 6 重量%、 CaO 7 ～ 1 6 重量%、 Al_2O_3 6 ～ 1 9 重量%、 SiO_2 4 0 ～ 5 0 重量%、及び TiO_2 1 0 ～ 1 4 重量%を含む組成の原料粉体を熔融して得られる $MgO-CaO-SiO_2$

系のガラス体に核形成処理を施したものが特に好適に使用できる。

【0020】

本発明の製造方法では、従来の加熱・加圧法と同様に、セラミックス体をその融点未満の温度に加熱して軟化させた後に加圧して鋳型に注入することにより成形してセラミックス歯冠を製造する。

【0021】

このときの加熱温度は、セラミックス体の融点未満であれば特に限定されないが、成形性の観点から、セラミックス体の粘度が $10^2 \sim 10^9$ ポイズになるような温度、又は融点より $100 \sim 500^\circ\text{C}$ 低い温度であるのが好適である。例えば、セラミックス体として上記のガラスセラミックス原料ガラスを用いた場合の加熱温度は、通常 $800^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$ である。

【0022】

上記の様にして加熱され、軟化したセラミックス体は、加圧することにより鋳型内に導入されて成形される。この時の加圧方法は、従来の加熱・加圧法と特に変わるところはなく、ピストンを用いて、該ピストンに錘を載せて荷重をかけたり、歯車によりモーターの力を該ピストンに伝えたり、或いは該ピストンを圧縮空気により加圧する等の方法により行うことができる。一般的な加圧時の圧力は、 $2 \sim 20 \text{ kg/cm}^2$ 程度である。

【0023】

なお、本発明の製造方法においては、後述する特定の方法で作製された鋳型を使用しているので、上記加圧時の圧力が従来の加熱・加圧法における場合と同等であってもセラミックス体の鋳型内への注入速度が速くなり、成形時間を大幅に短縮することが可能となる。

【0024】

鋳型に注入されたセラミックス体は、従来の加熱・加圧法における場合と同様に、冷却後に鋳型を壊す等により鋳型から取り出され、その後必要に応じて研磨処理を施したり、ステインパウダーやグレージングパウダーの焼付け等による彩色やつや出し処理を施したりしてセラミックス歯冠となる。

【0025】

本発明の最大の特徴は、次のような特定の方法で作製された鋳型を使用する点にある。すなわち、本発明では、ワックスパターンの表面に固体潤滑剤、有機バインダー、及び有機溶媒を含んでなる懸濁液を塗布した後に乾燥させ、次いで該ワックスパターンを埋没材で埋没した後に該埋没材を硬化させ、その後該ワックスパターンを焼却することにより作製した鋳型を用いる。

【0026】

以下に、図面を用いて本発明で使用する鋳型及びその作製方法について説明する。

【0027】

本発明で使用される代表的な鋳型の断面図を図1に示す。該鋳型1は基本的に埋没材2、クリスタルリボン3、及び鋳造用リング4で構成されており、その内部にセラミックス体保持部5、スプルー部6、および歯形部7からなる空洞が形成されている。ここで、セラミックス体保持部5は加圧する前に原料となるセラミックス体を保持しておく部分であり、スプルー部6は軟化したガラス体が歯形部7に注入される際の湯道となる部分であり、歯形部7は該部にセラミックス体が注入され成形されることによって最終的な歯冠の形態を与える部分である。また、鋳造用リング4は、埋没材2を保持するための鋳鉄あるいはステンレス製のリングであり、クリスタルリボン3は、加熱時の埋没材の膨張を補償するために裏装される布状のセラミックスである。そして、該鋳型1においては、スプルー部6及び歯形部7の埋没材表面に固体潤滑剤皮膜8が形成されている。なお、固体潤滑剤皮膜8は、少なくとも歯形部7の埋没材表面に形成されていればよく、必ずしもスプルー部6の埋没材表面に形成する必要はないが、効果の高さの観点からスプルー部6の埋没材表面にも形成されていることが好ましい。

【0028】

次に鋳型1の作製方法について説明する。まず、目的物となるセラミックス歯冠がかぶせられる歯の石膏模型上にワックスを用いて歯冠形態を有するワックスパターン9（該ワックスパターン9の形状が前記歯形部7の形状に対応する。）を作製する。次に、該ワックスパターン9にスプルー線10（通常ワックス製である。該スプルー線10の形状が前記スプルー部6の形状に対応する。）を植立

しクルーシブルフォーマー 1 1 の突起部（該突起部の形状が前記セラミックス体保持部 5 の形状に対応する。）に設置する。その後、後で詳しく説明する「固体潤滑剤粉末、有機溶媒、及び有機バインダーを含んだ懸濁液」（以下、単にコート液ともいう。）をワックスパターン 9 及び必要に応じてスプルー線 1 0 の表面に塗布し、乾燥させる。なお、コート液の塗布の前に、該コート液との馴染みを良くするために、該コート液が塗布されるワックスパターン等の表面に予め界面活性剤を塗布しておくのが好適である。界面活性剤としてはイオン系、ノニオン系の公知の界面活性剤が制限なく使用できる。

【 0 0 2 9 】

次いで、ワックスパターン 9 等が設置された上記クルーシブルフォーマー 1 1 にクリсталリボン 3 及び鑄造用リング 4 を図 2 に示すように設置し、鑄造用リング 3 およびクリсталリボン 4 の内側に埋没材を流し込んでワックスパターン 9、スプルー線 1 0 及びクルーシブルフォーマー 1 1 の突起部を埋没する。その後、埋没材を硬化させ、硬化が完了してからクルーシブルフォーマー 1 1 を撤去し、該埋没材を加熱し、内部のワックスパターン 9 及びスプルー線 1 0 を焼却することによって鑄型 1 を作製することができる。

【 0 0 3 0 】

上記の鑄型 1 の作製方法において使用される各種材料は、コート液を除いて通常の鑄造方法あるいは加熱・加圧成形法で使用される材料が得に制限無く使用できる。例えば、埋没材としては、一般的に用いられる磷酸塩系、クリストバライト系、石膏系などの埋没材を使用することが出来る。また、ワックパターン用のワックス、スプルー線、クリсталリボンについても歯科用材料として市販されているものが何ら制限なく使用できる。

【 0 0 3 1 】

なお、クルーシブルフォーマーも特に限定されないが、セラミックス体をピストン（プランジャー）を用いて加圧する場合には、取扱い易さ、成形の容易さの観点から、本発明者等が特願平 1 1 - 7 3 9 1 6 号として既に提案しているような、「有底円筒体の中央部に、その上面中央部に嵌合凹部を付設した特定のテーパーを持って下方に拡径された柱状体が設けられた合成ゴム製のクルーシブルフ

オーマー」を用いるのが好適である。

【0032】

本発明の製造方法においては、鑄型を作成する際に、ワックスパターンの表面に固体潤滑剤粉末、有機溶媒、及び有機バインダーを含んだ懸濁液からなるコート液を塗布することが重要である。該コート液の乾燥被膜は、ワックスパターン焼却時に埋没材の表面に転写され、鑄型内に固体潤滑剤皮膜として残る。鑄型内に該固体潤滑剤皮膜が形成されることによりセラミックス体を鑄型内へ注入する時の成形時間を短縮することが可能となる。

【0033】

上記コート液の成分である固体潤滑剤とは潤滑作用を有する固体であれば特に限定されない。本発明で好適に使用できる固体潤滑剤を具体的に例示すれば、二硫化タングステン、弗化炭素、黒鉛、 β 硫化タンタル、 α セレン化タンタル、窒化硼素などが挙げられる。これら固体潤滑剤は単独で用いても、異なる種類のものを混合して用いてもよい。上記固体潤滑剤の中でも、高温での安定性が非常に優れるために、窒化硼素を用いるのが特に好適である。

【0034】

なお、固体潤滑剤の粒径は特に限定されないが、潤滑効果の高さの観点から 0.01 ~ 100 μm であるのが好適である。粒径が 0.01 μm 以下の場合には潤滑剤としての機能が低下し、100 μm 以上では塗布が困難になる傾向がある。

【0035】

前記コート液に使用する有機バインダーは、ワックスパターン上に形成した有機バインダーを含む固体潤滑剤皮膜が、埋没材で埋没する際やその他の技巧操作により擦れた時に剥がれないようにするという働きをする。本発明で使用する有機バインダーはこのような機能を有し、ワックスパターン焼却時に同時に焼却されるものであれば特に限定されない。好適に使用できる有機バインダーを具体的に例示すれば、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリエチレングリコール等の水溶性の有機物の他、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリイソブチルメタクリレート、ポリノルマルブチルメタクリレートなどのアクリル系樹脂、ポリビニル酢酸などのビニル系樹脂、ニトロセルロース、エ

チルセルロース、セルロースアセートブチレートなどのセルロース系ポリマー、アルキド樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル、ポリスチレン、ポリオキシエチレンセチルエーテル、モノステアリン酸プロピレングリコール、モノステアリン酸ジグliceril、ポリオキシエチレンステアシルエーテル、トリステアリン酸テトラグliceril、モノステアリン酸ポリオキシエシレングリセリン、モノステアリン酸ポリエシレングリセリン等の非水溶性の有機物を挙げることが出来る。

これら有機バインダーは単独で用いても、異なる種類のものを混合して用いてもよい。

【0036】

これら有機バインダーの中でも、埋没時の剥離防止効果が得に高いことから、非水溶性の有機バインダーを使用するのが好適であり、特に分子量が2000以上の非水溶性ポリマーからなる有機バインダーを使用するのが最も好適である。

【0037】

前記コート液中の有機溶媒は、固体潤滑剤の分散に寄与すると共に、塗布性を良好にし、膜厚を調整しやすくするという働きをする。該有機溶媒は、ワックス等のパターン材とのなじみが良く、使用する有機バインダーを溶解可能であれば特に限定されない。

【0038】

好適に使用できる有機溶媒を例示すれば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、2-メチル-2-プロパノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、イソペンチルアルコール、2-メチル-2-ブタノール、3-メチル-2-ブタノール、2,2-ジメチル-1-プロパノール、1-ヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-エチル-1-ブタノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール、1-オクタノール、2-オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、3,5,5-トリメチル-1-ヘキサノール、アリルアルコール、プロパルギルアルコール、シクロヘキサノール、1-メチルシクロヘキサノール、2-メチルシクロヘキサノール、3-メチ

ルシクロヘキサノール、4-メチルシクロヘキサノール、アビエチノール、1, 2-エタンジオール、1, 2-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール等のアルコール類、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ジオキサン、トリオキサン、フラン、テトラヒドロフラン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、1, 2-ジブトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、アセタール等のエーテル化合物類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、ジエチルケトン、ブチルメチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルペンチルケトン、ジプロピルケトン、ジイソブチルケトン、アセトニルアセトン、メシチルオキシド、ホロン、イソホロン、メチルシクロヘキサノン、アセトフェノン等のケトン化合物類、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、ギ酸ブチル、ギ酸イソブチル、ギ酸ペンチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸ペンチル、酢酸イソペンチル、酢酸 s e c -ヘキシル、2-エチルブチルアセタート、2-エチルヘキシルアセタート、酢酸シクロヘキシル、酢酸ベンジル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸イソペンチル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸ブチル、エチレングリコールモノアセタート、二酢酸エチレン、モノアセチン、ジアセチン、トリアセチン、炭酸ジエチル等のエステル化合物類、ペンタン、2-メチルブタン、ヘキサン、2-メチルペンタン、2, 2-ジメチルブタン、2, 3-ジメチルブタン、ヘプタン、オクタン、2, 2, 3-トリメチルペンタン、イソオクタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、シクロヘキセン等の炭化水素化合物、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、1, 1-ジクロロエタン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 1-トリクロロエタン、1, 1, 2-トリクロロエタン、1, 2-ジクロロエチレン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、1, 2-ジクロロプロパ

ン、塩化ブチル、1-クロロペンタン等のハロゲン化炭化水素等が挙げられる。
これら有機溶媒は単独で用いても、異なる種類のものを混合して用いてもよい。

【0039】

上記有機溶媒の中でもその沸点が30～200℃であるものを用いた場合には、乾燥時間が短縮されるので、このような沸点の有機溶媒を使用するのが好適である。

【0040】

前記コート液において用いる有機溶媒は、用いる有機バインダーの種類に応じて適宜選択して使用すればよいが、有機バインダーと有機溶媒との好適な組み合わせを例示すれば次の如くである。

【0041】

すなわち、有機バインダーとしてエチルセルロースを用いた場合には、有機溶媒としてクロロホルム、1,4-ジオキサン、2-プロパノール、メチルエチルケトン、1,2-ジメトキシエタン、酢酸エチル等を用いることができる、また、ポリメチルメタクリレートの場合には、キシレン、メチレンクロライド、クロロホルム、ベンゼン、メチルエチルケトン、1,2-ジメトキシエタン、酢酸エチル等、ポリスチレンを用いた場合には、ベンゼン、エチルベンゼン、アセトン、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、酢酸エチル等、ポリビニル酢酸を用いた場合には、ベンゼン、クロロホルム、メチルエチルケトン、1,2-ジメトキシエタン、酢酸エチル等を用いることができる。

【0042】

前記コート液中の固体潤滑剤、有機バインダー、及び有機溶媒の含有量は特に限定されないが、潤滑効果及び塗布性の観点から、これら3者の合計重量を基準として、固体潤滑剤が0.1～30重量%であり有機バインダーが0.1～20重量%であり残部が有機溶媒であるのが好適である。

【0043】

また、これらの組み合わせは単一の有機溶媒、単一の有機バインダーの組み合わせのみでなく、複数の有機溶媒、複数の有機バインダーを組み合わせることも可能である。例えば、有機バインダーとしてエチルセルロース、ポリメチルメタ

クリレートを用いた場合には、メチルエチルケトン、1, 2-ジメトキシエタン、酢酸エチル等の混合溶媒を組み合わせることが可能である。

【0044】

なお、前記コート液には、本発明の効果を阻害しない範囲内であれば、技巧操作を行う前に塗布する液に含まれる界面活性剤等の各種添加剤を添加することもできる。

【0045】

前記コート液の調製方法及びワックスパターン9（及び必要に応じてスブルー線11）への塗布方法は、特に制限されない。例えば、各成分を所定量秤取り予め混合して得たコート液を、スプレー、刷毛を用いてワックスパターン等の表面に塗布する、或いは該コート液にワックスパターンをディッピングする（浸漬して取り出す）等の方法により好適に行うことが出来る。

【0046】

この時、コート液の塗膜の厚さは、乾燥後の塗膜の厚さとして5～100 μm とするのが好適である。該塗膜の厚さがこの範囲の時には、埋没時に塗膜が剥がれることがなくセラミックス体の鑄型への導入速度改善効果も高いばかりでなく、得られる成形体の品質も良好となる。

【0047】

【実施例】

以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、本実施例及び比較例で用いた原料セラミックス体及び鑄型は次のようにして作製した。

【0048】

(1) 原料セラミックス体の作製方法

ガラス原料である92.08gの SiO_2 、28.16gの MgO 、36.85gの CaCO_3 、31.04gの Al(OH)_3 、22.63gの TiO_2 をボールミルにより粉碎、混合した。白金るつぽにこれら混合物を充填し、電気炉を用いて1500℃で一時間加熱溶融した。ついで溶融状態のガラスを、型枠に鑄込み徐冷して試料ガラス塊を得た。得られた試料ガラス塊を、電気炉に入れ、7

00℃で5時間加熱処理をして、ガラス中に微結晶を析出させた。この時の昇温速度は300℃/hで行い、次いで炉内で室温まで放冷することにより原料セラミックス体としてのガラス体を得た。

【0049】

なお、得られたガラス体の900℃における粘度は 10^6 ポイズであり、この状態で20分保持した後、冷却したものについてX線回折法により析出した結晶を同定したところディオプサイド結晶が析出しており、加熱することにより結晶化することが確認された。また、該ガラス体の融点は1300℃であった。

【0050】

(2) 鋳型の作製方法

下顎小臼歯のワックスパターン〔商品名：ナチュラルワックスパターンC、ニッシン社製〕に3.2mmφ、7mm長のラインワックス〔商品名：レディーキヤスティングワックス、株式会社ジーシー社製〕からなるスプルー線を取り付け、クルーシブルフォーマーに設置した。

【0051】

次いで、該クルーシブルフォーマーに固定したワックスパターンの表面に所定のコート液を塗布・乾燥後、前記クルーシブルフォーマーに鋳造用リング〔商品名：JMキヤスティングリング、(株)藤原歯科産業社製〕、クリスタルリボン〔商品名：松風ニューキヤスティングライナー、株式会社松風社製〕を設置した。なお、コート液を塗布する場合には、乾燥後の塗膜の厚さが20μmとなるように塗布した。また塗布したコート液の乾燥は、大気中に放置することにより行った。

【0052】

次いで、上記鋳造リング及びクリスタルリボンの内側に埋没材泥〔商品名：OKパウダー、株式会社松風社製〕を流し込み、クルーシブルフォーマーに固定されたワックスパターンを埋没し、埋没材を硬化させた後、クルーシブルフォーマーを撤去し、800℃に加熱してワックスパターンおよびスプルー線を800℃で焼却し鋳型を作製した。

【0053】

実施例 1

平均粒径 $2\ \mu\text{m}$ の窒化硼素粉末 4 重量部、エチルセルロース 2 重量部、メチルエチルケトン 9 4 重量部からなるコート液を作製した。該コート液を用いて作製した鋳型を用い加熱・加圧成形を行った。

【0054】

加熱・加圧成形は、次のようにして行った。即ち、まず、リングファーンス {商品名：VR 7、KDF 社製} 中に鋳型を入れ、毎分 50°C の速度で約 15 分かけて 800°C まで昇温し、該温度で 45 分間保持し鋳型の予熱処理を行った。該予熱処理後、円柱状のプランジャーとガラス体を鋳型のセラミックス保持部に装着し、これを予め 900°C に加熱された加熱・加圧炉中にそのままの状態に装着した。その後、プレス温度である 900°C で 10 分間保持し、十分に軟化したガラス体を該温度でプランジャーを介してプレス荷重 $7.2\ \text{kg}/\text{cm}^2$ で加圧し、ガラス体を鋳型内に注入した。ガラス体が鋳型内に完全に注入されてから、さらに 10 分間 900°C に保持した後、冷却し、鋳型を壊して成形体を取り出すことによってガラスセラミックス歯冠を作製した。

【0055】

なお、上記加熱・加圧炉は、錘り荷重タイプの加圧装置が組み込まれた電気炉 {商品名：FM-X、ヤマト科学社製} を使用し、ガラス体が鋳型へ完全に注入された時点は、デジタルゲージ {商品名：IDA-112M、Mitutoyo 社製} でピストンの移動距離をモニターすることにより決定した。

【0056】

この時の成形時間は 16 分であり、成形体の表面荒れはなかった。

【0057】

比較例 1

実施例 1 において、コート液を用いずに作製した鋳型を用いる他は実施例 1 と同様にして加熱・加圧法により成形体を作製した。このときの成形時間は 25 分であり、成形体の表面荒れはなかった。

【0058】

実施例 1 と比較例 1 との比較から、実施例 1 においては同じ圧力で加圧したと

きの成形時間が比較例 1 と比べて約 30% 短縮されている。しかも得られる成形体の外観は比較例 1 と同等以上であることが分かる。

【0059】

実施例 2 ～ 25

実施例 1 において、鑄型作製時に使用するコート液を表 1 に示す各組成のコート液に変える他は実施例 1 と同様に鑄型を作製し、得られた各鑄型を用いて実施例 1 と同様にして加熱・加圧成形を行った。その結果を表 1 に示す。

【0060】

なお、成形時間及び成形体の表面状態の評価は、いずれもワックスパターンにコート液を塗布しないで作製した鑄型を用い、圧力 7.2 kg/cm^2 で加圧したとき（比較例 1）を基準とし、成形時間については 30% 以上短縮された場合には「○」、15% 以上短縮された場合には「△」、と差がない場合には「—」として評価した。また、表面状態については、比較例 1 の成形体と比較して、差がない時に「○」と、粗くなったり色調が変化した時に「×」とした。

【0061】

【表 1】

| 実施例No. | 固体潤滑剤 | 有機バインダー | 有機溶媒 | プレス荷重 /kg cm^{-2} | プレス温度 /°C | プレス成形性 | 表面粗れ |
|--------|-------------|----------------------|--------------|-------------------------------|--------------|--------|------|
| 1 | 窒化硼素 4重量部 | エチルセルロース 2重量部 | メチルエチルケトン | 72 | 900 | ○ | ○ |
| 2 | 窒化硼素 2重量部 | セルロースアセテートブチレート 8重量部 | アセトン | 72 | 900 | ○ | ○ |
| 3 | 窒化硼素 10重量部 | ポリビニル酢酸 10重量部 | メチルエチルケトン | 72 | 900 | ○ | ○ |
| 4 | 窒化硼素 4重量部 | ポリメチルメタクリレート 4重量部 | エタノール | 72 | 900 | ○ | ○ |
| 5 | 窒化硼素 0.1重量部 | ポリブチルメタクリレート 2重量部 | ブチルメチルケトン | 72 | 900 | ○ | ○ |
| 6 | 窒化硼素 30重量部 | ポリスチレン 1重量部 | 2-プロパノール | 72 | 900 | ○ | ○ |
| 7 | 窒化硼素 4重量部 | ポリビニルピロリドン 8重量部 | ジブチルエーテル | 72 | 900 | △ | ○ |
| 8 | 窒化硼素 20重量部 | ポリアクリル酸 10重量部 | メチルエチルケトン | 72 | 900 | △ | ○ |
| 9 | 窒化硼素 10重量部 | ポリエチレングリコール 20重量部 | インプロピルケトン | 72 | 900 | △ | ○ |
| 10 | 窒化硼素 8重量部 | ヒドロキシプロピルセルロース 5重量部 | アセトン | 72 | 900 | △ | ○ |
| 11 | 窒化硼素 15重量部 | エチルセルロース 2重量部 | 1,2-ジメトキシエタン | 72 | 900 | ○ | ○ |
| 12 | 窒化硼素 4重量部 | ポリスチレン 4重量部 | 酢酸エチル | 72 | 900 | ○ | ○ |
| 13 | 窒化硼素 30重量部 | ポリメチルメタクリレート 6重量部 | 2-プロパノール | 72 | 900 | ○ | ○ |
| 14 | 窒化硼素 5重量部 | エチルセルロース 6重量部 | アセトン | 72 | 900 | ○ | ○ |
| 15 | 窒化硼素 20重量部 | セルロースアセテートブチレート 8重量部 | 酢酸プロピル | 72 | 900 | ○ | ○ |
| 16 | 窒化硼素 10重量部 | エチルセルロース 10重量部 | ブチルメチルケトン | 72 | 900 | ○ | ○ |
| 17 | 窒化硼素 3重量部 | ポリメチルメタクリレート 0.1重量部 | 酢酸エチル | 72 | 900 | ○ | ○ |
| 18 | 窒化硼素 2重量部 | ポリスチレン 6重量部 | トルエン | 72 | 900 | ○ | ○ |
| 19 | 窒化硼素 8重量部 | エチルセルロース 10重量部 | エタノール | 72 | 900 | ○ | ○ |
| 20 | 窒化硼素 20重量部 | エチルセルロース 2重量部 | 1,2-ジメトキシエタン | 72 | 900 | ○ | ○ |
| 21 | 窒化硼素 4重量部 | セルロースアセテートブチレート 1重量部 | 1,2-ジメトキシエタン | 72 | 900 | ○ | ○ |
| 22 | 窒化硼素 10重量部 | ポリメチルメタクリレート 4重量部 | 酢酸エチル | 72 | 900 | ○ | ○ |
| 23 | 窒化硼素 15重量部 | ポリビニル酢酸 1重量部 | アセトン | 72 | 900 | ○ | ○ |
| 24 | 窒化硼素 20重量部 | エチルセルロース 2重量部 | メチルエチルケトン | 72 | 900 | ○ | ○ |
| 25 | 窒化硼素 6重量部 | エチルセルロース 1重量部 | 1,2-ジメトキシエタン | 72 | 900 | ○ | ○ |

【0062】

比較例 2

比較例 1 において、加圧時の圧力（以下、プレス荷重ともいう）を 10 kg/cm^2 とする他は比較例 1 と同様にして加熱・加圧成形を行った。その結果、成形時間は 30% 短縮されたが、成形体の表面状態は悪化した。

【0063】

比較例 3

比較例 1 において、成形時の加熱温度を 920°C とする他は比較例 1 と同様にして加熱・加圧成形を行った。その結果、成形時間は 30% 短縮されたが、結晶化が進行しすぎたために、成形体が白化した。

【0064】

比較例 2 及び 3 に示されるようにコート液を用いずに作製した鋳型を用いて加熱・加圧成形を行った場合には、プレス荷重を増やしたり加熱・加圧する温度を高くすることにより成形時間を短縮することは出来るが、成形体の表面が荒れたり、色調が変化してしまうことが分かる。

【0065】

比較例 4～7

実施例 1 において、鋳型作製時に用いるコート液の組成を表 2 に示す組成のものに変える他は実施例 1 と同様に鋳型を作製し、実施例 1 と同様にして加熱・加圧成形を行った。その結果を表 2 に示す。なお、成形時間、成形体の表面状態の評価基準は表 1 と同じである。

【0066】

【表 2】

| 比較例No | 固体潤滑剤 | 有機バインダー | 有機溶媒 | プレス荷重 /kgcm ² | プレス温度 /°C | プレス成形性 | 表面粗れ |
|-------|------------|----------|-----------------|-----------------------------|--------------|--------|------|
| 1 | なし | なし | なし | 7.2 | 900 | — | ○ |
| 2 | なし | なし | なし | 10 | 900 | ○ | × |
| 3 | なし | なし | なし | 7.2 | 920 | ○ | × |
| 4 | なし | エチルセルロース | 2重量部 | 7.2 | 900 | — | ○ |
| 5 | 窒化珪素 4重量部 | なし | メチルエチルケトン 98重量部 | 7.2 | 900 | — | ○ |
| 6 | 窒化珪素 35重量部 | エチルセルロース | メチルエチルケトン 96重量部 | 7.2 | 900 | — | ○ |
| 7 | 窒化珪素 4重量部 | なし | なし | 7.2 | 900 | — | ○ |

【0067】

実施例 1 と比較例 4 の対比より、固体潤滑剤がない場合には、固体潤滑剤がないために、プレス速度を向上させる効果がないことが分かる。

【0068】

実施例 1 と比較例 5 の対比より、有機バインダーがない場合には、埋没時に剥離してしまうために、プレス速度を向上させる効果がないことが分かる。

【0069】

実施例 1 と比較例 6、7 の対比より、有機溶媒がない場合には、埋没時に剥離してしまうために、プレス速度を向上させる効果がないことが分かる。

【0070】

【発明の効果】

本発明のセラミックス歯冠の製造方法によれば、得られる成形体（歯冠）の品質を低下させることなく、成形時間を短縮できる。その結果、従来の加熱・加圧成形法に比べてガラスセラミックス歯冠の鋳込み時間が短縮できる。また、加熱・加圧成形法においては成形体中で流れの交わる部分にウェルドラインが生じることがあるが、これを防止するのにも有効である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本図は、本発明で使用する代表的な鋳型の断面を模式的に表した図である。

【図 2】 本図は、本発明で使用する鋳型を作製する際において、ワックスパターン等が固定されたクルーシブルフォーマーに鋳造リングおよびクリスタルリボンをセットしたときの断面を模式的に示す図である。

【符号の説明】

- 1・・・鋳型
- 2・・・埋没材
- 3・・・クリスタルリボン
- 4・・・鋳造リング
- 5・・・セラミックス体保持部
- 6・・・スプルー部

7 . . . 齒形部

8 . . . 固体潤滑剤皮膜

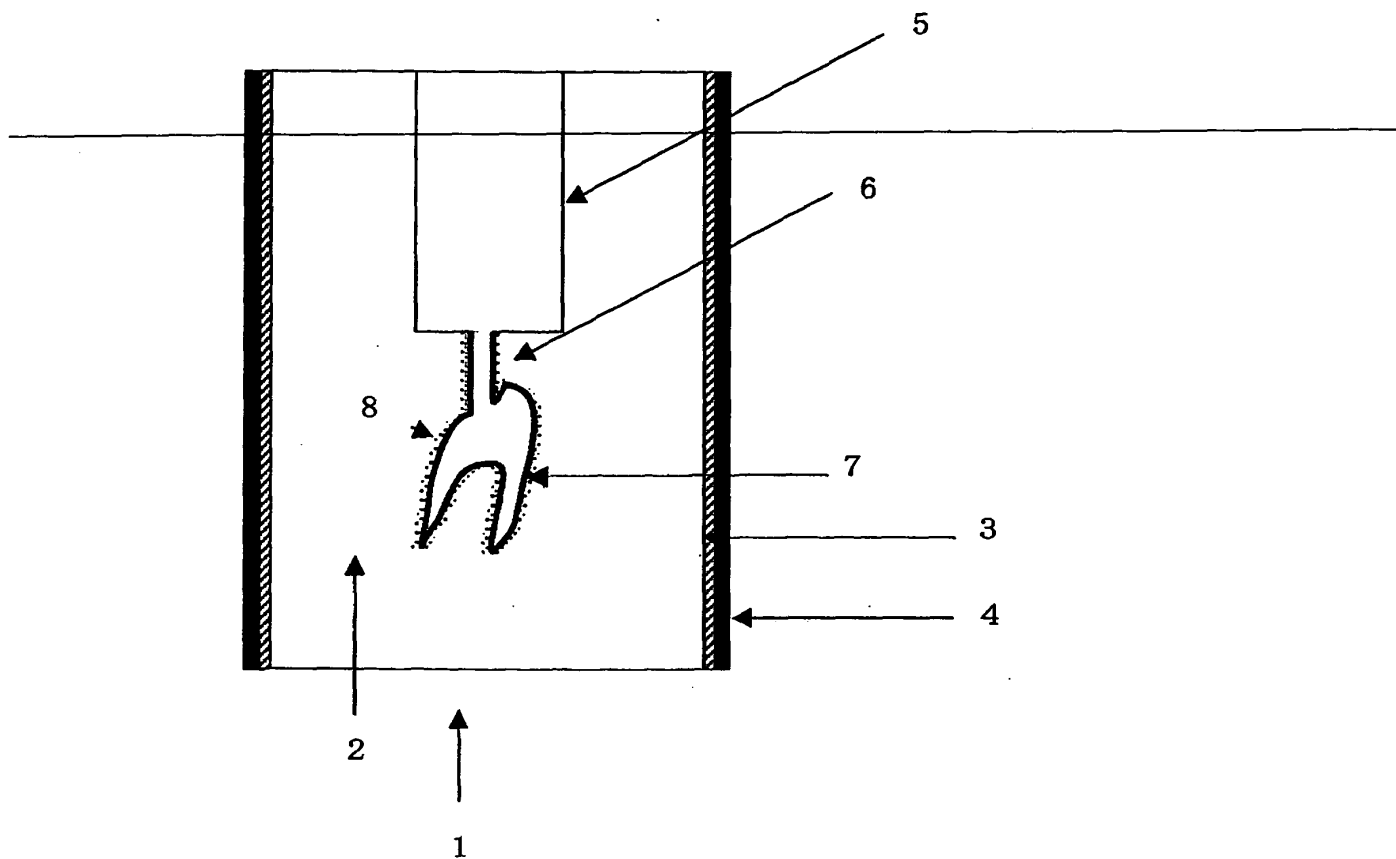
9 . . . ワックスパターン

1 0 . . . スプルー線

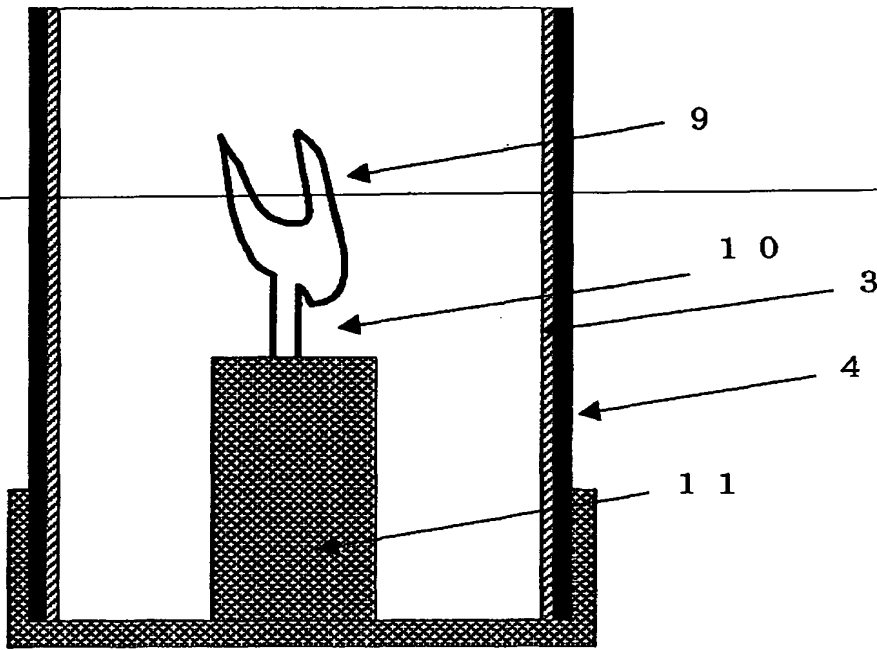
1 1 . . . クルーシブルフォーマー

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 加熱・加圧法において、より短時間でガラスセラミックス歯冠を製造することが出来るセラミックス歯冠の製造方法を提供すること。

【解決手段】 セラミックス体をその融点未満の温度に加熱して軟化させた後に加圧して鋳型に注入することにより成形してセラミックス歯冠を製造する、い

わゆる加熱・加圧法において、鋳型として、ワックスパターンの表面に窒化硼素粉末等の固体潤滑剤、エチルセルロース等の有機バインダー、及びメチルエチルケトン等の有機溶媒を含んでなる懸濁液を塗布した後に乾燥させ、次いで該ワックスパターンを埋没材で埋没した後に該埋没材を硬化させ、その後該ワックスパターンを焼却することにより作製した鋳型を用いる。

【選択図】 なし

認定・付加情報

| | |
|---------|------------------------------|
| 特許出願の番号 | 平成 1 1 年 特許願 第 2 6 5 8 6 8 号 |
| 受付番号 | 5 9 9 0 0 9 1 2 3 3 1 |
| 書類名 | 特許願 |
| 担当官 | 第五担当上席 0 0 9 4 |
| 作成日 | 平成 1 1 年 9 月 2 2 日 |

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成11年 9月20日

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000003182]

| | |
|----------|---------------|
| 1. 変更年月日 | 1994年 4月 6日 |
| [変更理由] | 名称変更 |
| 住 所 | 山口県徳山市御影町1番1号 |
| 氏 名 | 株式会社トクヤマ |